

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-016966

(43)Date of publication of application : 18.01.2000

(51)Int.Cl.

C07C 69/54
B01J 31/02
C07C 67/03
C07C 67/54
// C07B 61/00

(21)Application number : 10-185827

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 01.07.1998

(72)Inventor : NAKAMURA KENICHI
KAWAKO FUTOSHI

(54) PRODUCTION OF HYDROXYALKYLACRYLIC ESTER OR METHACRYLIC ACID ESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To continuously obtain an acrylic acid or methacrylic acid alkyl ester by a transesterification reaction.

SOLUTION: An acrylic acid or methacrylic acid alkyl ester (A) and an alcohol (B) having a boiling point higher than that of an alcohol (D) corresponding to an alkyl group constituting the alkyl ester (A) as raw material compounds are continuously fed to a continuous multi-stage distillation column and the raw material compounds are brought into contact with a catalyst in the distillation column so that the alcohol (D) as a by-product is continuously extracted in a gas state by distillation while carrying out a reaction. A formed acrylic acid or methacrylic acid alkyl ester (C) is continuously extracted in a liquid state from the bottom of the column.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-16966
(P2000-16966A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 C 69/54		C 0 7 C 69/54	Z 4 H 0 0 6
B 0 1 J 31/02	1 0 1	B 0 1 J 31/02	1 0 1 X 4 H 0 3 9
C 0 7 C 67/03		C 0 7 C 67/03	
67/54		67/54	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-185827

(22) 出願日 平成10年7月1日 (1998.7.1)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 中村 健一

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 河高 太

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 BA02 BA05 BA06
BA07 BA09 BA10 BA11 BA19
BA29 BA30 BA32 BA35 BA36
BA82 BD20 BD80
4H039 CA66 CD10 CD40 CE10

(54) 【発明の名称】 アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルをエステル交換反応により高収率で連続的に製造する。

【解決手段】 原料化合物としてアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) と、該アルキルエステル (A) を構成するアルキル基に対応するアルコール (D) よりも高沸点のアルコール (B) とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、当該蒸留塔内で触媒と該原料化合物を接触させることによって反応させながら、副生するアルコール (D) を蒸留によってガス状で連続的に拔出し、生成したアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) を塔下部より液状で連続的に拔出す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料化合物としてアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) と、該アルキルエステル (A) を構成するアルキル基に対応するアルコール (D) よりも高沸点のアルコール (B) とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、当該蒸留塔内で触媒と該原料化合物を接触させることによって反応させながら、副生するアルコール (D) を蒸留によってガス状で連続的に拔出し、生成したアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) を塔下部より液状で連続的に拔出することを特徴とするアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルの連続的製造法。

【請求項 2】 均一系触媒を連続多段蒸留塔に連続的に供給することにより触媒を該連続多段蒸留塔内に存在させる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 触媒が固体触媒であり、連続多段蒸留塔内部に固体触媒を配置することにより触媒を存在させる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 原料化合物であるメタクリル酸のアルキルエステル (A) がメタクリル酸メチルであり、アルコール (B) が 1-ブタノールまたは 2-ブタノールであり、均一系触媒がチタン錯体である請求項 1 および請求項 2 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) とアルコール (B) とのエステル交換反応によるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) の連続的製造法に関するものである。以後前文のように、説明を分かりやすくするため、本発明の原料化合物として用いるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルを A、原料化合物として用いるアルコールを B、生成物であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルを C、副生物であるアルコールを D として付記する。

【0002】 アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルをエステル交換反応によって製造することは公知である。エステル交換反応は平衡反応であり、反応速度を高めるための触媒開発については数多くの提案が成されている。例えば硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸 [特開昭 62-42948]、塩基性物質としてアルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコラートや水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、酸化物や錯体 [特開昭 53-144523、特開昭 55-271118、特開昭 56-77242、特開昭 57-93930、特開昭 62-185051、特開昭 63-5054、特開昭 63-5055、特開平 2-104559、特開平 2-193944、特開平 6-293702]、アルミニウムアルコラートやマグネシウムアルコラート等の金属アルコラート [特開昭 50-19716]、チタンアルコラート、チ

タンフェノキサイド、アルキルチタン等の各種チタン化合物 [Ger Offene 2319688、USP 3686268、特開平 1-258642]、鉛や亜鉛、スズの化合物や銅、鉄、ジルコニウムなどの金属の錯体などが提案されている [特開昭 53-141213、特開昭 53-105417、USP 4202990]。またこれ以外に金属そのものや金属酸化物を触媒として用いる方法も提案されている [特開昭 52-111512]。

【0003】 また、これまでに提案されている発明の中で好ましい反応方式として、回分式反応で反応によって副生してくる低級アルコール類を、原料あるいは生成物あるいは共存させている溶媒類から分離して留去させるために、反応器の上部に蒸留や分留機能を有する塔類を付加した装置を用いて実施されてきた。

【0004】 これらの方法においては、いずれの場合もその反応は触媒の存在する反応器中のみで進行していることは明らかである。そして反応器の上部に設けられた蒸留塔部分は、反応器中で生成したアルコール類を、反応器中に存在する他の成分と分離するためのみ使用されてきた。

【0005】 すなわち、先行のこれらの方法で実施されている反応蒸留方式では、反応をさせる部分と蒸留をする部分とが別々に存在する装置を用いて、蒸留する部分で蒸留のみを行い反応は全く行わせないことを特徴とする方法であった。このような方法においては反応は反応器中の液相中で行われるが、副生する低沸点アルコール類が気液界面を経て液相から気相に抜き出されることによってはじめて反応の平衡が生成系側にずれ、反応が進行することになる。

【0006】 これらの方法で採用されている反応器は槽型のものであり、気液界面積が反応器の断面積程度の小さいものであることから、反応が非常に遅いことも知られており、回分式反応で 2 から 5 時間もの時間をかけて反応している。また、十分な反応速度を得るために高い反応温度で行う必要があった。そのため原料であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) や生成物であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) が重合したり、二重結合の部分にアルコールの付加する好ましくない副反応が起り選択率の低下を招くことがあった。

【0007】 反応を行う部分と蒸留を行う部分とが別々に存在する装置を用いるこれまでの反応蒸留法では、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) とアルコール (B) と触媒をはじめに反応器に仕込んだまま反応させる回分方式であった。従って、原料化合物を連続的に供給し、生成物を連続的に拔出す連続反応方式については、これまで全く開示されていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これまで提案されている方法が持つ欠点がなく、アクリル酸または

メタクリル酸のアルキルエステル (C) を高い反応速度でかつ高選択率で連続的に製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、触媒の存在下でアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) とアルコール (B) からアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) を製造するに当たり、連続多段蒸留塔内部で反応させる反応蒸留方式が前記の目的を容易に達成できる優れた方法であることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明は、原料化合物としてアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) と、該アルキルエステル (A) を構成するアルキル基に対応するアルコール (D) よりも高沸点のアルコール (B) とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、当該蒸留塔内で触媒と該原料化合物を接触させることによって反応させながら、副生するアルコール (D) を蒸留によってガス状で連続的に抽出し、生成したアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) を塔下部より液状で連続的に抽出すアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルの連続的製造法である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で原料化合物として用いられるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) とは、通常原料アルコール (B) より少ない炭素原子を有する低級アルキルのエステルであり、好ましくはメチルまたはエチルエステルである。本反応で用いられる原料のアルコール (B) は一般式 ROH (ただし R は炭素数2~20のアルキル基) で示されるアルコールまたは水酸基2個以上を含む多価アルコールであり、具体的には1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、シクロヘキシルアルコール、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、トリメチロールプロパンなどである。

【0012】本発明で使用される触媒は、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) とアルコール (B) とのエステル交換反応によりアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) を製造し得るものであればいかなるものでも使用することができる。例えば、硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸、塩基性物質としてアルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコラートや水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、酸化物や錯体、アルミニウムアルコラートやマグネシウムアルコラート等の金属アルコラート、チタンアルコラート、チタンフェノキサイド、アルキルチタン等の各種チタン化合物、鉛や亜鉛、スズの化合物や銅、鉄、ジルコニウムなどの金属の錯体などである。またこれ以外に金属そのものや金属

酸化物、結晶性の固体酸、およびこれら固体触媒の表面を修飾したものも用いられる。

【0013】これらの触媒は、反応条件において反応液に溶解し得るものであっても、溶解しないものであってもよい。また、これら触媒は、反応に不活性な化合物と混合したり、担持させて使用できる。もちろん、これら触媒成分が反応系中に存在する有機化合物、例えばアルコール類、アクリル酸またはメタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル類、重合防止剤として一般に用いられるフェノール類等と反応したものであってもよいし、反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものであってもよい。

【0014】これらの触媒の中で特に好ましく用いられるのはチタン酸エステル類、チタンアルコラート、チタンフェノキサイド、アルキルチタン等の各種チタン化合物である。さらにこれら化合物が反応系中に存在する有機化合物と反応したもの、あるいは反応に先立って原料や生成物で加熱処理されて形成された錯体が最も好ましく用いられる。

【0015】本反応はエステル交換反応で生成するアルコールと共沸混合物を作る反応に不活性な溶媒を使用できる。例えばヘキサン、ベンゼン、シクロヘキサンなどである。

【0016】本反応は一般に重合し易い物質を取り扱うので、重合禁止剤の存在下で行うことが好ましい。従ってヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ジ-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、p-フェニレンジアミン、メチレンブルーなどが代表的なものとして使用される。

【0017】本発明で用いられる連続多段蒸留塔とは、蒸留の段数が2段以上を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なものであるならばどのようなものであってもよい (本発明でいう蒸留塔の段数とは、棚段塔の場合にはその棚段の数を表わし、充填塔式その他の蒸留塔については理論段数を表わす。)。このような連続多段蒸留塔としては、例えば泡鐘トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔式のものや、ラシヒリング、レッシングリング、ボールリング、ペルルサドル、インタロックサドル、ディクソンパッキン、マクマホンパッキン、ヘリパック、スルーザパッキン、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔式のものなど、通常、連続式が多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。さらには、棚段部分と充填物の充填された部分とを合せ持つ蒸留塔も好ましく用いられる。また、固体触媒を用いる場合、この固体触媒を充填物の一部または全部とする充填塔式蒸留塔も好ましく用いられる。

【0018】本エステル交換反応は通常、液相で行われ平衡反応である。本発明の方法は、この反応を触媒の存在する連続多段蒸留塔内において行わせ、より好ましく

は触媒の存在する複数段において行わせると同時に、反応によって生成してくる低沸点生成物である低級アルコールを蒸留によって反応系から分離させる反応蒸留塔方式を用いることを特徴としており、この方法によって初めて高収率、高選択率で目的とするアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) を連続的に製造できるようになった。

【0019】本発明の方法が従来の方法と比べて反応速度が速く、収率および選択率が向上した理由としては以下のように推定される。本反応は平衡反応であって、反応率を高めるためには、反応によって生成する低沸点生成物 (低級アルコール) を反応液中からできるだけ速く除去する必要がある。しかしながら、蒸留塔を上部に設置した反応釜を用いる反応方式ではどうしても反応速度を上げることができなかった。この理由は反応の場が触媒の存在する反応釜の部分にのみ限定されるだけでなく反応によって生成した低沸点生成物 (低級アルコール) を反応釜部の液中から気相に蒸発させるための気液界面積が小さいためである。

【0020】本発明の方法においては、連続多段蒸留塔内の広い範囲に触媒を存在させており、この気液界面積の非常に大きい広い領域で反応を進行させることができる。この領域内では、供給した反応液は、下方から上昇してくる蒸気と気液接触を繰り返し、蒸留を行いつつ、反応しながら流下していく。この時、低沸点生成物は反応液から蒸気相へ蒸発していく。その結果、連続多段蒸留塔内部での各成分は濃度分布を有することになり、通常高沸点生成物であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) の液中での濃度は、触媒が存在している最も高い段部から塔下部にいくに従って、次第に増加する分布をもち、一方、通常低沸点生成物であるアルコール (D) の液中での濃度は塔上部から塔下部にいくに従って次第に減少する分布をもち、塔下部付近ではその液中濃度を非常に低くすることが可能である。また、蒸気相では塔下部から塔上部にいくに従って低沸点であるアルコール (D) の濃度が次第に増加する分布を持っている。

【0021】本発明では、このように連続多段蒸留塔内において、これらの反応が進行しているが、この反応領域の任意の位置を考えると、反応液は反応の結果、平衡組成に近付いた状態であり、蒸気相も反応液に対して気液平衡状態に近付いた組成であると考えられる。従って、反応液がこの位置に留る場合には反応はこれ以上進行しないが、実際には、反応液は流下することにより、低沸点の反応生成物濃度より低い蒸気相と気液接触を行うことによりさらに反応を進行させて、反応液中の高沸点生成物であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) の濃度をさらに高くすることができる。

【0022】従来の方法では反応を反応釜中でのみ進行

させるものであり、蒸留塔は単に反応釜中の気液界面から気相に出てきた低沸点生成物蒸気と低沸点原料化合物蒸気とを分離し、低沸点原料化合物を液状で流下させて反応釜に戻すための役割にすぎない。従って、本発明は次の点で優れた効果を有する。

①気液界面積を非常に大きくでき、副生成物である低沸点生成物の蒸気相への物質移動が容易となる。

②連続多段蒸留塔内の反応液は、下方から上昇してくる蒸気と液相接触を繰り返しつつ、反応しながら流下していく。従って、連続式でありながら原料化合物の反応率を高くすることができる (反応釜を用いる従来の方法で、目的とするアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) を連続的に拔出す連続式では、原料化合物の反応率を上げることは困難であり、事実エステル交換を連続的に実施する方法は全く提案されていない。この方法で反応率を上げるためには回分式で長時間反応させる必要がある)。

③連続多段蒸留塔を上昇する蒸気は上昇するに伴って、下降する液と気液接触を繰り返しながら上昇していく。従って、蒸気の持つ熱エネルギーが有効に活用される。

【0023】本発明においては、連続多段蒸留塔内に触媒を存在させることが必須であり、より好ましくは連続多段蒸留塔内の2段以上の複数段に触媒を存在させることである。連続多段蒸留塔内に触媒を存在させる方法としては、例えば反応条件下で反応液に溶解するような均一系触媒の場合、蒸留塔に連続的に触媒を供給することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、反応条件下で不溶性の不均一触媒の場合、蒸留塔内に固体触媒を配置することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、これを併用した方法であってもよい。

【0024】均一系触媒を蒸留塔に供給する場合には、原料であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) およびアルコール (B) のいずれかまたは両方に混合して原料の供給と同時に供給してもよいし、原料の供給位置とは異なる段にしてもよい。また、塔底から少なくとも1段以上の段を有する位置であればどのような位置に触媒を供給してもよい。しかし、実際に反応が進行するのは触媒が供給される位置から下の領域であることから、塔頂から原料供給位置までの間の領域に触媒を供給することが好ましい。また、不均一系の固体触媒を用いる場合、触媒は蒸留塔内の任意の位置に必要量充填することができ、この触媒の存在する層の理論段が少なくとも1段以上あればよく、好ましくは2段以上あればよい。

【0025】原料であるアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステル (A) およびアルコール (B) を連続多段蒸留塔に連続的に供給する方法については特に制限はなく、蒸留塔の少なくとも1段以上、好ましくは2段以上の領域において触媒と接触させることのできる供給方法であれば、どのような方法であってもよい。

蒸留塔の同じ段に導入されてもいいし、それぞれ別の段に導入されてもよい。高沸点であるアルコール (B) を触媒の存在する段よりも上部の段に連続的に供給し、低沸点であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) を蒸留塔の下部から連続的に供給する方法も好ましい方法である。この場合、上部より供給される高沸点原料に低沸点原料が一部ふくまれていても、下部より供給される低沸点原料に高沸点原料が一部ふくまれていてももちろんかまわない。

【0026】連続蒸留塔に供給するアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) とアルコール

(B) との量比は、触媒の種類および量、並びに反応条件によっても変わり得るが、通常、供給原料中のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) に対してアルコール (B) はモル比で 0.1~1.0 の範囲で供給するのが好ましい。

【0027】連続多段蒸留塔内での反応により低沸点生成物であるアルコール (D) はガス状で蒸留塔から連続的に抽出される。この場合、ガス状抽出物は低級アルコール (D) 単独でもよいし、原料であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) と共沸組成物を形成する場合にはこの組成物となる。また高沸点生成物を少量含んでいてもよい。ガス状抽出物は塔頂部から抽出されるのが好ましい。この際塔頂部で還流を行い低沸点生成物濃度を増加させることができる。

【0028】生成したアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) は高沸点生成物として連続多段蒸留塔の下部より液状で連続的に抽出される。反応条件下において反応液に溶解し得る高沸点の触媒を用いる場合には、この液状抽出し液中に触媒も含まれる。一般に抽出し口は塔底部に設けられるのが好ましい。

【0029】本発明で用いられる触媒の量は、使用する触媒の種類、連続多段蒸留塔の種類、原料であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) およびアルコール (B) の種類やその量比、反応温度ならびに反応圧力等の反応条件の違い等によっても異なるが、触媒を連続多段蒸留塔の反応域に連続的に供給する場合には、供給原料であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) およびアルコール (B) の合計重量に対する割合で表わして、通常 0.0001~50 重量% で使用される。また固体触媒を連続多段蒸留塔内に設置して使用する場合には、蒸留塔の空塔容積に対して、0.01~75 体積% の触媒量が好ましく用いられる。

【0030】本発明においては、反応は触媒の存在する連続多段蒸留塔内において起るため、生成する反応生成物の量は、通常蒸留塔内のホールドアップ液量に依存している。つまり、同じ塔高、同じ塔径の蒸留塔を用いる場合にはホールドアップ液量の多い蒸留塔が反応液の滞留時間即ち反応時間を比較的長くすることが出来好まし

い。しかし、ホールドアップ液量が多すぎると多い場合には、滞留時間が長くなるために副反応が進行したり、フラッシングが起りやすくなる。従って、本発明に用いる蒸留塔のホールドアップ液量は蒸留条件や蒸留塔の種類によっても変わりえるが、連続多段蒸留塔の空塔容積に対するホールドアップ液量の容積比で表わし通常、0.005~0.75 で行われる。

【0031】また、本発明において、連続多段蒸留塔内での反応液の平均滞留時間は、反応条件や多段連続蒸留塔の種類や内部構造 (例えば棚段や充填物の種類) によっても異なるが、通常 0.01~10 時間、より好ましくは 0.05~5 時間である。反応温度は、連続多段蒸留塔内の温度であり、用いる原料化合物であるアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルおよび高級アルコールの種類によって異なるが、30~150℃、好ましくは 60~140℃ の温度範囲で行うことが望ましい。また、反応圧力は減圧、常圧のいずれであってもよい。

【0032】本発明においては、必ずしも溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えばエーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化脂肪族炭化水素類、ハロゲン化芳香族炭化水素類等を反応溶媒として用いることができる。また、反応に不活性な物質として窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを反応系に共存させてもよいし、生成する低沸点副生成物の留去を加速する目的で連続多段蒸留塔の下部より、不活性ガスや反応に不活性な低沸点有機化合物をガス状で導入してもよい。また、重合を抑制するために酸素や空気を反応系に共存させてもよい。

【0033】本発明を具体的に説明するため以下に反応装置を例示するが、本発明を何ら限定するものではない。例えば、図 1 に示すように、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) およびアルコール (B) からなる原料混合物を導入管 (2) より予熱器 (3) を経て、リボイラー (5) およびコンデンサー (4) を備えた連続多段蒸留塔 (1) に導入し、塔底液をリボイラー (5) により加熱することにより、反応蒸留を行わせる。連続多段蒸留塔内部で触媒の存在下に生成した高沸点生成物であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (C) を含む液状成分は、塔下部より導管 (6) を経て塔底液として連続的に抜き出される。また、反応副生成物である低沸点生成物を含む気相成分は塔頂ガスとして連続的に抽出され、コンデンサー (4) で凝縮された後、塔頂液として導管 (7) から抽出され、一部は連続多段蒸留塔の上部に還流させることができる。

【0034】また、図 2 に示すように、原料化合物であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル (A) あるいはアルコール (B) のいずれかで、より高

沸点の化合物（通常アルコール）を導入管（2a）より予熱器（3a）を経て連続多段蒸留塔（1）に導入し、同時に、原料化合物のいずれかで、より低沸点の化合物（通常アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル）を導入管（2b）より導入して気化用の予熱器（3b）で気化させた後、連続多段蒸留塔の下部より連続的に導入することにより、反応蒸留を行わせる。連続多段蒸留塔内部で触媒の存在下に生成した高沸点生成物であるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル（C）を含む液状成分は、塔下部より導管（6）を経て塔底液として連続的に抜き出される。また、反応副生成物である低沸点生成物を含む気相成分は塔頂ガスとして連続的に抜き出され、コンデンサー（4）で凝縮された後、塔頂液として導管（7）から抜き出され、一部は連続多段蒸留塔の上部に還流させることができる。

【0035】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

図 1 に示されるような、充填物としてステンレス製のディクソンパッキン（3mm φ）を充填した塔高 1150mm、塔径 20mm の充填塔からなる連続多段蒸留塔の塔頂から 40mm の位置へ、メタクリル酸メチル（MMA）、ノルマルブタノール（n-BuOH）、触媒としてテトラノルマルブトキシチタン（Ti(OBu)4）、および重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル（MQ）から成る混合物（MMA 61.00wt%, n-BuOH 38.41wt%, Ti(OBu)4 0.58wt%, MQ 0.01wt%）を導入管（2）から予熱器（3）を経て蒸留塔（1）内に液状で 88.52g/hr の流量で連続的に供給した。反応蒸留に必要な熱量は塔下部液を加熱することにより供給した。また、この間、塔底部より空気を 10mL/分の流量で供給した。反応の結果、蒸留塔の塔底から導管（6）を経て触媒成分および反応生成物であるメタクリル酸ノルマルブチル（BMA）を含む液（MMA 18.06wt%, n-BuOH 7.33wt%, BMA 73.17wt%, Ti(OBu)4 0.69wt%, MQ 0.01wt%, 高沸点副成物（HE）0.74wt%）を釜出速度 74.15g/hr で得た。また、塔頂に設けられた導管から留出するガスをコンデンサー（4）で凝縮させ、一部を還流比 1 で導管（7）から抜き出した。この凝縮液から低沸点反応生成物であるメタノールとメタクリル酸メチルの共沸点組成物（MeOH 85.84wt%, MMA 14.12wt%, n-BuOH 0.04wt%, BMA 0.002wt%）が留出速度 14.39g/hr で得られた。この間塔底温度は 108℃であり、反応後にホールドアップ液量を測定したところ 17.3g であった。メタクリル酸メチル転化率は 71.4%、ノルマルブタノール転化率は 84.0% であり、メタクリル酸ノルマルブチルの選択率は 99.0% であった。

【0036】比較例 1

メタクリル酸メチル（MMA）244.0g、ノルマルブタノール（n-BuOH）153.6g、テトラノルマルブトキシチタン（Ti

(OBu)4) 2.32g、ヒドロキノンモノメチルエーテル（MQ）40mg とを攪拌機、温度計、分留頭付き充填式蒸留塔

（ステンレス製のディクソンパッキン（3mm φ）を充填した塔高 300mm、塔径 20mm の充填塔）および空気吹き込み管を備え付けた 1 L フラスコに一括に仕込み、空気気流下に攪拌し、2 時間反応を行った。この間、蒸留塔の塔頂温度が 65℃以下を保つように還流比 1~5 で留分を抜出した。反応中、釜温度は 95℃から 130℃に上昇した。2 時間の反応で塔頂液として 71.9g が得られた（液組成 MeOH:69.37wt%, MMA:29.75wt%, n-BuOH:0.63wt%, BMA:0.25wt%）。反応後の釜液としては 328.1g が得られた（液組成 MeOH:1.00wt%, MMA:12.10wt%, n-BuOH:7.31wt%, BMA:74.67wt%, その他:4.89wt%）。メタクリル酸メチル転化率は 75.0%、ノルマルブタノール転化率は 84.0% であり、メタクリル酸ノルマルブチルの選択率は 94.0%（MMA 基準）であった。

【0037】実施例 2

実施例 1 と同じ装置を用いてメタクリル酸メチル（MMA）、ノルマルブタノール（n-BuOH）、触媒としてテトラノルマルブトキシチタン（Ti(OBu)4）、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル（MQ）から成る混合物（MMA 53.47wt%, n-BuOH 45.51wt%, Ti(OBu)4 1.01wt%, MQ 0.01wt%）を導入管（2）から予熱器（3）を経て蒸留塔（1）内に液状で 100.99g/hr の流量で連続的に供給した。また、この間、塔底部より空気を 10mL/分の流量で供給した。反応の結果、蒸留塔の塔底から導管（6）を経て触媒成分および反応生成物であるメタクリル酸ノルマルブチル（BMA）を含む液（MMA 4.01wt%, n-BuOH 14.53wt%, BMA 79.45wt%, Ti(OBu)4 1.20wt%, MQ 0.01wt%, 高沸点副成物（HE）0.80wt%）を釜出速度 85.06g/hr で得た。また、塔頂に設けられた導管から留出するガスをコンデンサー（4）で凝縮させ、一部を還流比 1 で導管（7）から抜き出した。この凝縮液から低沸点反応生成物であるメタノールとメタクリル酸メチルの共沸点組成物（MeOH 85.72wt%, MMA 14.10wt%, n-BuOH 0.12wt%, BMA 0.06wt%）が留出速度 17.95g/hr で得られた。この間塔底温度は 116℃であり、反応後にホールドアップ液量を測定したところ 18.3g であった。メタクリル酸メチル転化率は 89.0%、ノルマルブタノール転化率は 77.4% であり、メタクリル酸ノルマルブチルの選択率は 99.0% であった。

【0038】実施例 3

図 2 に示されるような、充填物としてステンレス製のディクソンパッキン（3mm φ）を充填した塔高 1700mm、塔径 20mm の充填塔からなる連続多段蒸留塔の塔頂から 40mm の位置へ、ノルマルブタノール（n-BuOH）、触媒としてテトラノルマルブトキシチタン（Ti(OBu)4）、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル（MQ）から成る混合物（n-BuOH 98.49wt%, Ti(OBu)4 1.48wt%, MQ 0.02wt%）を導入管（2a）から予熱器（3a）を経て蒸

留塔 (1) 内に液状で 34.52g/hr の流量で連続的に供給した。また塔頂から 132mm の位置へメタクリル酸メチル (MMA) を導入管 (2 b) から気化用の予熱器 (3 b) を経て蒸留塔 (1) 内にガス状で 54.00g/hr の流量で連続的に供給した。反応蒸留に必要な熱量は塔下部液を加熱することにより供給した。また、この間、塔底部より空気を 10mL/分の流量で供給した。反応の結果、蒸留塔の塔底から導管 (6) を経て触媒成分および反応生成物であるメタクリル酸ノルマルブチルエステル (BMA) を含む液 (MMA 12.46wt%, n-BuOH 3.27wt%, BMA 82.80wt%, Ti (OBu)4 0.70wt%, MQ 0.01wt%, 高沸点副成物 (HE) 0.76wt%) を釜出速度 72.55g/hr で得た。また、塔頂に設けられた導管から留出するガスをコンデンサー (4) で凝縮させ、一部を還流比 3 で導管 (7) から抜出した。この凝縮液から低沸点反応生成物であるメタノールとメタクリル酸メチルエステルの共沸点組成物 (MeOH 85.84wt%, MMA 14.12wt%, n-BuOH 0.04wt%, BMA 0.002wt%) が留出速度 15.93g/hr で得られた。この間塔底温度は 120℃であり、反応後にホールドアップ液量を測定したところ 25.3g であった。メタクリル酸メチル転化率は 79.1%, ノルマルブタノール転化率は 93.0% であり、メタクリル酸ノルマルブチルの選択率は 99.0% であった。

【0039】実施例 4

実施例 3 と同じ装置を用いてノルマルブタノール (n-BuOH)、触媒としてテトラノルマルブトキシチタン (Ti (OBu)4)、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル (MQ) から成る混合物 (n-BuOH 98.38wt%, Ti (OBu)4 1.60wt%, MQ 0.02wt%) を導入管 (2 a) から予熱器 (3 a) を経て蒸留塔 (1) 内に液状で 46.76g/hr の流量で連続的に供給した。またメタクリル酸メチル (MMA) を導入管 (2 b) から気化用の予熱器 (3 b) を経て蒸留塔 (1) 内にガス状で 54.00g/hr の流量で連続的に供給した。この間、塔底部より空気を 10mL/分の流量で供給した。反応の結果、蒸留塔の塔底から導管 (6) を経て触媒成分および反応生成物であるメタクリル酸ノルマルブチル

* チルエステル (BMA) を含む液 (MMA 0.70wt%, n-BuOH 10.32wt%, BMA 87.47wt%, Ti (OBu)4 0.63wt%, MQ 0.01wt%, 高沸点副成物 (HE) 0.88wt%) を釜出速度 81.61g/hr で得た。また、塔頂に設けられた導管から留出するガスをコンデンサー (4) で凝縮させ、一部を還流比 2.5 で導管 (7) から抜出した。この凝縮液から低沸点反応生成物であるメタノールとメタクリル酸メチルエステルの共沸点組成物 (MeOH 85.85wt%, MMA 14.12wt%, n-BuOH 0.03wt%, BMA 0.002wt%) が留出速度 18.93g/hr で得られた。この間塔底温度は 129℃であり、反応後にホールドアップ液量を測定したところ 29.7g であった。メタクリル酸メチル転化率は 94.0%, ノルマルブタノール転化率は 81.7% であり、メタクリル酸ノルマルブチルの選択率は 99.0% であった。

【発明の効果】目的とするアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルをエステル交換反応により高収率で連続的に製造するが可能となった。

【図面の簡単な説明】

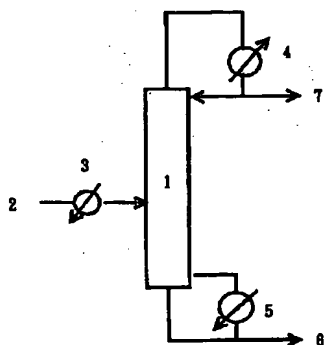
【図 1】複数の原料を一括して連続多段蒸留塔の 1 カ所に送入する場合の、本発明の製造方法のフローシート。

【図 2】原料を低沸点原料と高沸点原料を分けて、それぞれを連続多段蒸留塔の上下関係にある 2 カ所に送入する場合の、本発明の製造方法のフローシート。

【符号の説明】

- 1 ; 連続多段蒸留塔
- 2 ; 導入管
- 2 a ; 導入管
- 2 b ; 導入管
- 3 ; 予熱器
- 3 a ; 予熱器
- 3 b ; 予熱器 (気化用)
- 4 ; コンデンサー
- 5 ; リボイラー
- 6 ; 導管
- 7 ; 導管

【図 1】



【図 2】

